



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05072812 A**(43) Date of publication of application: **26.03.93**

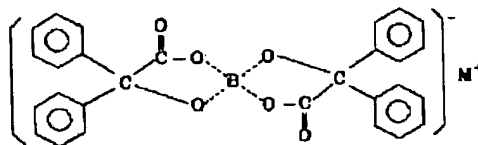
(51) Int. Cl

**G03G 9/097****G03G 9/087**(21) Application number: **03233256**(22) Date of filing: **12.09.91**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**(72) Inventor:  
**FUJII TETSUYA**  
**KUMAGAI YUGO**  
**TAN RYOJI**  
**IKEDA TAKASHI**(54) **DRY TONER, DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD** COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain excellent image characteristic such as print density, fogging, etc., for a long time and to avoid bad smell of volatilized matter of the charge controlling agent during flush fixing by incorporating a binder resin, coloring agent and metal salt of specified benzoic acid deriv.

**CONSTITUTION:** The toner contains a binder resin, coloring agent and metal salt of specified benzoic acid deriv. as the charge controlling agent expressed by formula I. The developer containing this dry toner and a carrier is brought into contact with an electrostatic latent image formed on a photosensitive material to develop the image. The image is then transferred to a supporting body and fixed by flushing. The binder resin is, for example, styrene-acrylic resin, OH group-contg. styrene-acryl resin, polyester resin, epoxy resin, etc., are preferable. As for the coloring agent, carbon black, etc., is preferable.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-72812

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/097 9/087		7144-2H 7144-2H 7144-2H	G 0 3 G 9/ 08	3 4 4 3 2 5 3 3 3
審査請求 未請求 請求項の数7(全 9 頁)				

(21)出願番号 特願平3-233256

(22)出願日 平成3年(1991)9月12日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 藤井 徹也

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 熊谷 雄五

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 丹 良治

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

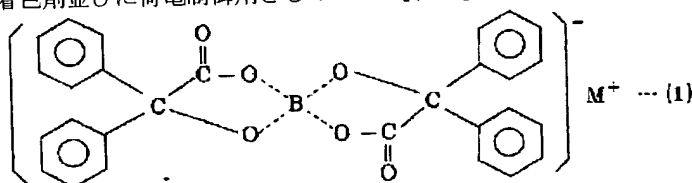
(54)【発明の名称】 乾式トナー、現像剤及び画像形成方法

(57)【要約】

【構成】 バインダ樹脂、着色剤並びに荷電制御剤とし\*

\*て式(1)

【化1】



で表されるベンジル酸誘導体の金属塩(但しMはアルカリ金属)を含有してなる乾式トナー、該トナーとキャリアを含有してなる現像剤。

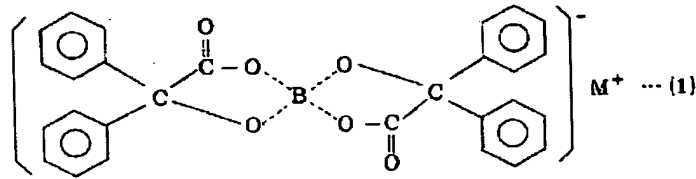
【効果】 印字濃度、かぶり等の画像特性に長期間優れ、フラッシュ定着時における荷電制御剤の揮発不具合がほとんどない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダ樹脂、着色剤並びに荷電制御剤\*

\*として式(1)

【化1】



で表されるベンジル酸誘導体の金属塩（但しMはアルカリ金属）を含有してなる乾式トナー。

【請求項2】 式(1)で表される荷電制御剤をトナー中に0.1～10重量%含む請求項1記載の乾式トナー。

【請求項3】 バインダ樹脂がスチレン-アクリル系樹脂である請求項1または2記載の乾式トナー。

【請求項4】 バインダ樹脂がエポキシ樹脂である請求項1または2記載の乾式トナー。

【請求項5】 バインダ樹脂がOH基を含有するスチレン-アクリル系樹脂である請求項1または2記載の乾式トナー。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載の乾式トナーとキャリアを含有してなる現像剤。

【請求項7】 感光体上に形成された静電潜像に、請求項6記載の現像剤を接触させて顕像化し、支持体に転写し、フラッシュ定着することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フラッシュ定着方式を用いた電子複写機及びプリンター用として有用な乾式トナー、現像剤及び画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法において、感光体を一様に帯電させた後、原図に基づいた光像を前記感光体に露光し、光照射部分の電荷を消滅、或いは減少させて、感光体上に原図に基づいた静電潜像を形成させ、その後、キャリア粒子とトナー粒子から成る、いわゆる2成分系現像剤により、顕像化して複写物を得る方法は、従来からよく知られている。この2成分系現像剤は、比較的大きなキャリア粒子表面上に微小なトナー粒子が、両粒子の摩擦により発生した静電気力により、保持されており、静電潜像に近接すると、静電潜像が形成する電界による、トナー粒子に対する潜像方向への吸引力が、トナー粒子とキャリア粒子間の結合力に打ち勝って、トナー粒子は静電潜像上に吸引付着されて、静電潜像が可視化されるものである。そして、現像剤は現像によって消費されたトナーを補充しながら、反復使用される。

【0003】又、近年、紙上にトナーを固着させる手段として熱ロール定着方式が盛んに用いられているが、この定着方式では紙がロールに巻き付いたり、焦げ、焼け

が生じ易い。また定着時に熱ロールがトナーと接触するためにトナーが熱ロールに付着する、いわゆるオフセットが起きる等の不具合を生じ易い。更に熱ロール定着方式は、用紙の選択性があり、厚紙、のり付け用紙などでは定着性が不足する等の問題が起きている。そこでこれらを解決する手段として、特公昭44-13116号公報、同44-13117号公報等に表示されるように非接触定着方式であるフラッシュ定着法が提案されている。

【0004】また、従来の電子写真法を用いたレーザービームプリンターの機能は、アルファベット、数字、漢字等の線画像の出力であった。近年、線画像に加えて、バーコード、黒ベタ等の面画像の出力の必要性が増してきた。バーコード印字のような面画像印字では、感光体ドラム表面に形成された潜像パターンの中央部は、エッジ部と比較して電束密度が非常に低くなる。従って、現像プロセスの際、トナーがパターンのエッジ部に集中的に付着し、中央部にはほとんどトナーが付着しないという印字プロセス上の欠点がある。

【0005】また、最近、デジタル方式の複写機が開発され、複写機、レーザービームプリンター等の高精細画像出力の要求が強くなってきた。例えば、これまでのものは、ほとんどのプリンターが240dpi或いは300dpiであったが、今後は480dpi、さらには、600dpiの高精細画像出力が主流となることが予想される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの欠点を解消し、面画像を出力するために、バイアス電圧を印加し、印字の制御を行う方法が提案されている。このバイアス電圧は感光体ドラム表面と磁気ブラシの間に、磁気ブラシ側がトナーの有する電圧の極性に対して、逆極性となるように印加される静電圧である。このバイアス電圧によって、感光体ドラム表面における低い電束密度の部分へトナー粒子が移動し、その結果、均一な面画像が得られる。しかしながら、バイアス電圧が非常に強い場合は、感光体ドラムに形成された潜像以外の部分にもトナーが付着し、いわゆるカブリと言われる現象が発生する場合がある。

【0007】上記のようなバイアス電圧による方法においては、特に、電気抵抗の低いキャリアを使用した現像剤の場合に有効である。電気抵抗の高いキャリアを使用した場合、磁気ブラシ部での電圧降下が大きく、磁気ブ

ラシ先端と感光体表面間の電圧差が低くなり、有効なバイアス電圧印加の効果を得ることが出来ない。電気抵抗が極端に低いキャリアを使用した場合は、磁気ブラシ部分の電圧降下は小さく、バイアス電圧効果の面では好ましいが、トナーとの帯電性、即ち、トナーに対する電荷付与の立場から好ましくない。

【0008】又、現像剤をある期間使用すると、トナーがキャリア表面に融着する、所謂スペントと言われる現象が生じ、結果的にキャリアの抵抗が高くなる。このスペント量を減らす方法として、キャリア表面にトナーが

付着しにくい材料、例えば、弗素樹脂、ポリブタジエン樹脂、シリコン樹脂等をコーティングする方法が採用されているが、コーティング材料自身の電気抵抗が高く、キャリアの低抵抗化には適していない。

【0009】一方、線画印字品質の向上及び面画印字出力のため、比表面積の大きなキャリアを用い、現像剤中のトナー濃度を高めようとする方法も検討されている。しかしながら、この方法においては、トナー飛散が発生したり、キャリアが感光体に付着する等の問題がある。又、面画印字品質を長期間保持することが困難である。

【0010】また、高精細画像出力に対応するために、トナーの小粒径化、または、キャリアの小粒径化が考えられるが、トナーの小粒径化においては製造上の問題、例えば、粉碎効率や分級精度の問題などがあり、特性上\*

\*では流動性、帯電の均一性、トナー飛散、現像剤の劣化、クリーニング性、転写性、定着性等の問題がある。又、キャリアの小粒径化においては、感光体表面へのキャリア付着等の問題がある。

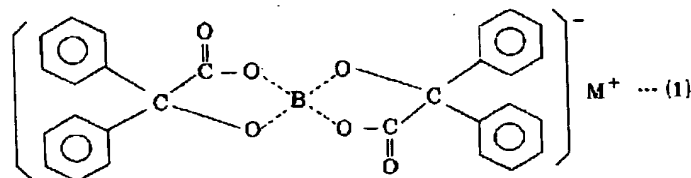
【0011】そこで、種々のトナーは適切な帯電性能を持つことが要求されてくる。一般にその効果は、荷電制御剤によって得られる。しかし、フラッシュ照射時にトナー表面層はおよそ300℃を越える温度になり、この定着方式に用いるトナーとしては、例えば特開昭56-30139号公報にある様にバインダ樹脂にエポキシ樹脂を用い耐熱性を持たせることや、特開昭55-66540号公報にある様に添加剤で耐熱性を持たせることが提案されているが、トナー組成物の中で最も活性な材料の1つである荷電制御剤の検討がなされていなく、フラッシュ定着時の荷電制御剤の分解臭等が問題となっている。

【0012】本発明は、このような問題点を解決し、長寿命で高精細画像が得られ、さらに定着時の荷電制御剤の分解臭が低減された乾式トナー、現像剤及び画像形成方法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明はバインダ樹脂、着色剤並びに荷電制御剤として式(1)

【化2】



で表されるベンジル酸誘導体の金属塩（但しMは、アルカリ金属）を含有することを特徴とする乾式トナー、該乾式トナーとキャリアを含有してなる現像剤及び感光体上に形成された静電潜像に、該現像剤を接触させて顕像化し、支持体に転写し、フラッシュ定着することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0014】本発明に用いるバインダ樹脂としては、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、OH基含有スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。OH基含有スチレン-アクリル系樹脂は、支持体である紙との相溶性が高く、定着性が良好であり好ましい。

【0015】スチレン-アクリル系樹脂及びOH基含有スチレン-アクリル系樹脂の基体となるモノマーとしては、例えば次のものを挙げることができる。スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-クロルスチレン、ヒドロキシスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル

酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸プロポキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシエチレングリコール、メタクリル酸ブトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジプロピレングリコール、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシジエチレングリコール、メタクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジシクロペンチニル、メタクリル酸ジシクロペンチニルオキシエチル、メタクリル酸N-ビニル-2-ピロリドン、メタクリルニトリル、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキ

シプロピル、メタクリル酸フタルイミドエチル、メタクリル酸フタルイミドプロピル、メタクリル酸モルホリノエチル、メタクリル酸モルホリノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、ジアセトンメタクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸プロポキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸メトキシジエチレングリコール、アクリル酸エトキシジエチレングリコール、アクリル酸メトキシエチレングリコール、アクリル酸ブトキシトリエチレングリコール、アクリル酸メトキシジプロピレングリコール、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、アクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ジシクロペンテニル、アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、アクリル酸N-ビニル-2-ピロリドン、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ビニルピリジン、アクリル酸フタルイミドエチル、アクリル酸フタルイミドプロピル、アクリル酸モルホリノエチル、アクリル酸モルホリノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、ジビニルベンゼン、グリコールとメタクリル酸またはアクリル酸との反応生成物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、トリスメタクリロキシエチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1,

4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸またはアクリル酸のハーフエステル化物、ビスフェノール型エポキシ樹脂とメタクリル酸またはアクリル酸のハーフエステル化物、アクリル酸グリシジルとメタクリル酸またはアクリル酸のハーフエステル化物。

【0016】これらのモノマーのうち、好ましいものとしては、1分子中に1個のビニル基を有するものでは、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等があり、特にアルキル基に1~5個の炭素原子を有するメタクリル酸あるいはアクリル酸のアルキルエステルが好ましい。1分子中に2個以上のビニル基を有するモノマーとしては、ジビニルベンゼン、炭素原子数2~6個のアルキレングリコールのジメタクリレート及びジアクリレート等が好ましく、これらは全モノマー中、通常0~20重量%使用される。

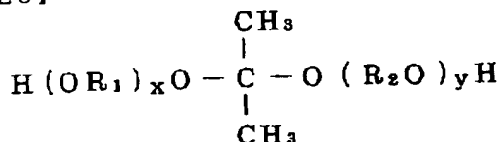
【0017】前記各種モノマーの混合物は、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等任意の方法で重合させ、本発明のトナーのバインダ樹脂とすることができ、この重合に際し、使用される重合開始剤としては、過酸化アセチル、過酸化デカノイル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、過酸化p-クロロベンゾイル、過酸化2, 4-ジクロロベンゾイル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシル、アセチルシクロヘキサンスルホンペルオキシド、過酢酸tert-ブチル、過イソ酪酸tert-ブチル、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、過2-エチルヘキサ酸tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチル等の公知の重合開始剤が使用される。これらはモノマーの総量に対して0.1~15重量%使用されるのが好ましい。また、モノマーに溶解して使用するのが好ましい。

【0018】本発明に使用できるポリエステル樹脂の基体となる原材料としては次のようなものを挙げることができる。アルコール成分としてはポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3, 3)-2, 2-

7

ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 0)-ポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の一般式

【化3】



(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ はエチレン基又はプロピレン基であり、 $x$ 及び $y$ は夫々1以上の整数であり、かつその和の平均値は2~7である)で表されるジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、イソペンチルグリコール、水添ビスフェノールA、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、キシリレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールロパン、ペンタエリスリトール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、トリス(β-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 3-ジオールなどであり、更にオキシカルボン酸成分を加えることができる。例えばp-オキシ安息香酸、バニリン酸、ジメチロールプロピオン酸、リンゴ酸、酒石酸、5-ヒドロキシイソフタル酸などがある。一方、酸成分の具体例としてはマロン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸モノメチルエステル、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ジフェノール酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシ酸、シクロペンタンジカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、2, 2'-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、トリメリット酸無水物と4, 4'-ジアミノフェニルメタンから得られるジイミドカルボン酸、トリス(β-カルボキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌレート環含有ポリイソシアヌレートとトリメリット酸無水物から得られるイソシアヌレート環含有ポリイミドポリカルボン酸、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートの3量化反応体とトリメリット酸無水物から得られるイソシアヌレート環含有ポリイミドポリカルボン酸などでありこれらの1種又は2種

8

以上が使用される。

【0019】更に本発明に使用できるポリエステル樹脂は、構成成分の一部に1価カルボン酸や1価アルコールを加えて顔料分散性、定着性などの性能を向上させることができる。このような化合物としてはフェニル酢酸、o-トルイル酸、シクロヘキサカルボン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、エテアリン酸、安息香酸、p-ターシャリーブチル安息香酸などの1価カルボン酸、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、ベンジルアルコールなどの1価アルコールがある。使用する場合、これらの添加量は全仕込量に対して0.1~10.0重量%、特に0.5~5.0重量%にするのが好ましい。0.1重量%未満では改質効果が期待できず、10.0重量%を越えると耐ブロッキング性が低下する傾向にある。

【0020】本発明に使用できるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA/エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂等を用いることができる。用いるエポキシ樹脂は、室温でブロッキングせず、しかも低エネルギーのフラッシュ光でも容易にかつ迅速に溶解する必要があり、そのための融点は好ましくは60~160℃、特に好ましくは、80~120℃である。このようなエポキシ樹脂の市販品としては、シェル社の「エピコート」1001、1004、1007および1009、チバ社の「アララダイド」6071、7071、7072、6084、7097、6097および6099、ダウ社の「D. E. R.」660、661、662、664、667、668および669、大日本インキ社の「エピクロン」1050、3050、4050および7050等がある。その他、バインダー樹脂としては、KR-216、KR-220、KR-152、KR-271、KR-255(以上信越化学工業(株)製)、SR-2400、SR-2406、SH-840(以上東レシリコン(株)製)等のシリコン樹脂、1-ソレックス(CdFケミックス社製)のノルボルネン系重合体、C-200A、C-250A(以上三菱化成(株)製)、ユーピロンP-1000(三菱瓦斯化学(株)製)等のポリエステルカーボネート、リグノールR-70、R-120、R-140、P-2(以上リグナイト(株)製)等のキシレン樹脂、ニッポールBR-1220、1032、1441、ニッポールIR2200、ニッポールNBR、2057S、2007J(以上日本ゼオン(株)製)等のジエン系樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマロン樹脂、アミド樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン、アクリルエステル共重合体などがあり、場合によりこれら樹脂を単独または2種以上混合して用いることもできる。これらのバインダ樹脂は、全トナー成分中60~95重量%含有させるのが、トナーの諸特性の

面から好ましい。

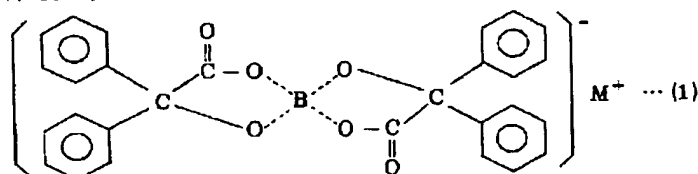
【0021】着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アセチレンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック、黒鉛、鉄黒等の黒色着色剤、黄鉛、カドミウムエロー、黄色酸化鉄、チタン黄、クロムエロー、ナフトールエロー、ハンザエロー、ピグメントエロー、ベンジジンエロー、パーマネントエロー、キノリンエローレーキ、アンスラビリミジンエロー等の黄色着色剤、パーマネントオレンジ、モリブデンオレンジ、バルカンファーストオレンジ、ベンジンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジ等の橙色着色剤、酸化鉄、アンバー、パーマネントブラウン等の褐色着色剤、ベンガラ、ローズベンガラ、アンチモン末、パーマネントレッド、ファイヤーレッド、ブリリアンカーミン、ライトファーストレッドトナー、パーマネントカーミン、ピラゾロンレッド、ボルドー、ヘリオボルドー、ローダミンレーキ、デュボンオイルレッド、チオインジゴレッド、チオインジゴマルーン、ウオツチングレッドストロンチウム等の赤色着色剤、コバルト紫、ファーストバイオレット、ジオキサジンバイオレット、メチルバイオレットレーキ等の紫色着色剤、メチレンブルー、アニリンブルー、コバルトブルー、セルリアンブルー、カルコオイルブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ウルトラマリンブルー、インダンスレンブルー、インジゴ等の青色着色剤、クロムグリーン、コバルトグリーン、ピグメントグリーンB、グリーンゴールド、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート、ポリクロムブロン銅フタロシアニン等の緑色着色剤などの顔料又は染料、酸化チタン、酸化亜鉛等の酸化金属粉があるが、これらの中でカーボンブラックを用いるのが好ましい。

【0022】カーボンブラックとしては、カーボンブラック#30、#32、#33、#40、#44、#45、#50、#52、#55、#600、MCF-88、MA-100、MA-600、MA-11及びMA-8（以上、三菱化成（株）製）、ラーベン11、15、30、35、40、50、150、410、420、430、450、500、825、850、890H、890、1000、1020、1030、1035、1040、1085、1170、1200、1250、1255、1500、1800、2000、2100、3500、5250、5750、7000、8000及び8800のラーベンシリーズ、ネオスペクトラマークI、マークII、マークIII、AG及びTAのネオス

ペクトラシリーズ、スタテックスF-12及びスタテックスB-12、モラコH及びモラコLS、コンダクテックスSC、950、975ビーズ（以上、コロンビアカーボン社製）、モナーク700、800、880、900、1000、1100及び1300のモナークシリーズ、モーガルL、リーガル400R、660R、500R、330R、300R、99R、660、500、400、330、300I、99I及び99のリーガルシリーズ、ブラックパールズ700、800、880、900、1000、1100、1300、L及び2000のブラックパールズシリーズ、バルカンXC-72R及びバルカンX-72、エルフトテックス8、エルフトテックス12、ステルリングR（以上キャボット社製）等として上市されているものなどが使用できる。これらの着色剤は、トナー中に2～15重量%、さらに4～12重量%、特に6～12重量%配合されるのが好ましい。2重量%未満では着色力不足や帯電不安定による印字濃度の変動が起こりやすい。一方、15重量%を越えた場合にはトナー像支持体への接着力が不足したり、過少帯電量によるトナー飛散が生じやすくなる。カーボンブラックとしては、カーボンブラック中の吸油量が150cc/100g以上、揮発力が3.0重量%以下、かつ表面積が240m<sup>2</sup>/g以上、特に吸油量が160cc/100g以上、揮発力が2.0重量%以下かつ表面積が250m<sup>2</sup>/g以上の特性を示すものを含むことが好ましい。吸油量とは、カーボンブラック100gをとり、ジブチルフタレートを加えて、その都度、全体をヘラで十分練り合わせ、滴下、練り合わせを繰り返し、全体が堅いパテ状になった時を終点とし、これに要したジブチルフタレートの量で測定されるものである。揮発分はカーボンブラックを約950℃に加熱した後の減量分の割合で測定される。また、表面積はBraunauer-Emmett-Teller法による窒素吸着法（BET法）により測定される。本発明において、このような条件を満たさないカーボンブラックを用いると、帯電の安定性に欠け、トナー飛散や印字濃度変化を起こしやすくなる。以上のような条件を満たすカーボンブラックとしては、ブラックパールズ2000、バルカンXC-72R、バルカンX-72（以上、キャボット社製）、コンダクテックス950ビーズ、コンダクテックス795、ビーズ（以上、コロンビアカーボン社製）等の市販品が該当する。

【0023】本発明において、荷電制御剤として使用するベンジル酸誘導体の金属塩としては、式（1）

【化4】



で表される(但しMはLi、Na、K等のアルカリ金属である)。特に好ましい金属塩としては、帯電安定性の面からカリウム塩である。本発明のベンジル酸誘導体の金属塩を用いた乾式トナーは、低帯電量であっても、トナー飛散が殆どない。また、特に帯電安定性に優れており、高濃度の画像が長期間得られる。さらに非常に熱分解性に優れ、分解しにくいという特徴を有する。

【0024】ベンジル酸誘導体の金属塩の使用量は、全トナー成分中に0.1~10重量%が好ましい。この使用量が0.1重量%未満の場合は十分な帯電性が得られにくい為、帯電安定性に劣る傾向にあり、トナー飛散も発生しやすい。一方、ベンジル酸誘導体の金属塩の使用量が10重量%を越える場合は、高濃度の画像が得られにくい。特に好ましいベンジル酸誘導体の金属塩の配合量は1~5重量%である。

【0025】本発明のトナーには、必要に応じて上記以外の公知の荷電制御剤が併用させられる。このような荷電制御剤としてはアゾ化合物の金属錯体、オキシカルボン酸の金属錯体、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、樹脂酸変性ニグロシン染料、4級アンモニウム塩等がある。これらは全トナー成分中に0.1~3重量%の量で加えるのが好ましい。さらには、ベンジル酸誘導体の金属塩と同量、好ましくは、より少量で使用するのが荷電制御剤の分解臭を少なくする上で好ましい。

【0026】本発明のトナーには、その他、必要に応じてその他の添加剤が含有させられる。このようなその他の添加剤としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、3-プロピル-5-メチル-2-ヘキセン等のオレフィンモノマーの重合体または前記のようなオレフィンモノマーとアクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等との共重合体、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸プロピル等の脂肪酸の低級アルコールエステル、カスターワックス(伊藤製油(株)製)、ダイヤモンドワックス(新日本理化学(株)製)等の脂肪酸の多価アルコールエステル、パームアセチ(日本油脂(株)製)、ヘキストワックスE、ヘキストワックスOP(ヘキストアクチエンゲゼルシャフト社製)、カルナウバワックス等の脂肪酸の高級アルコールエステル、ビスアマイドブラストフロー(日東化学工業(株)製)、アマイド6L、7S及び6H(川研フラインケミカル(株)製)、ヘキストワックスC(ヘキスト、アクチエンゲルシャフト社製)等のアルキレンビス脂肪酸アミド化合物、ニツポールNB R、2057S、2007JBR1220等の重量平均分子量が5万以上のジエン系樹脂、ヒドロキシル基含有ビニル系樹脂、カルボキシル基含有ビニル系樹脂等がある。これらその他の添加剤は、非転写トナーの清掃時に感光体の損傷を防止する役目等をなし、トナー中に0.1~20重量%、特に1~10重量%加えるのが好ましい。

【0027】以上のバインダ樹脂、着色剤、式(1)で表されるベンジル酸誘導体の金属塩からなる荷電制御剤並びに必要に応じて加えられる他の荷電制御剤及び添加剤は、所定の比で配合し、均質化工程を経てトナーが製造される。例えば、上記成分をヘンシエルミキサーで乾式混合した後、ニーダーで熔融状態のマイクロ混合を行い、次いで冷却した混練物をピンミル、ジェットミルで微粉碎し、好ましくは平均粒径5~30 $\mu$ m、特に好ましくは8~15 $\mu$ mのトナーとされる。

【0028】以上のようにして得られる乾式トナーは、キャリアを組み合わせて、本発明の現像剤とすることができる。キャリアとしては、扁平状、海綿状、コイン状、球状、真球状等、種々の形状の酸化鉄粉、及びマンガ、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫、マグネシウム、鉛、ストロンチウム、バリウム、リチウム等のフェライト及びテフロン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、ブタジエン樹脂、ブチラール樹脂等を表層にコーティング処理した酸化鉄粉及びフェライト並びに種々の樹脂の磁性粉との混練物からなる粒子等が挙げられる。これらの中で、本発明においては、銅-亜鉛フェライト、バリウム-亜鉛フェライト、バリウム-ニッケルフェライト、ニッケル-亜鉛フェライト、マンガ-亜鉛フェライト、リチウム-亜鉛フェライト、マグネシウム-マンガフェライト、マグネシウム-銅-亜鉛フェライト、バリウム-ニッケル-亜鉛フェライト、バリウム-銅-亜鉛フェライト等の各種金属フェライトが使用できる。特に銅-亜鉛フェライトが本発明の目的に対して良好に適合する。更に該フェライトをアクリル系樹脂で被覆したキャリアが繰り返し使用、すなわち寿命が長い、耐環境性に優れるなどで特に好ましい。

【0029】本発明の現像剤は、上述のトナーとキャリアを混合して製造される。トナー混合比は、トナーとキャリアの総量に対して通常1~10重量%、好ましくは1~6重量%にされる。1重量%未満では印字画像濃度が薄い。あるいはキャリアが光導電体に付着する、いわゆるキャリアステイックが発生しやすい。一方、トナー混合比が10重量%を越えるとトナー飛散によるプリンター機内外の汚染や印字背景部の汚染が目立つようになる。

【0030】本発明のトナー及び現像剤は、フラッシュ定着に好適である。すなわち、感光体上に形成された静電潜像に、上記現像剤を接触させて顕像化し、紙等の支持体に転写し、フラッシュ定着する画像形成方法に有効である。特に有機光導電性物質から成る感光体と組み合わせる画像形成方法に有効に適用することができる。

【0031】現像法としては種々の公知現像法に適用することができる。更に本発明のトナー及び現像剤は種々のクリーニング法、例えばフアーブラシ法、ブレード法等に用いることができる。



## 【0032】

【実施例】次に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中「%」は、特に断わらない限り、「重量%」を意味する。

## 【0033】樹脂の合成例1

攪拌装置、窒素導入口、温度計及びコンデンサを付けた4つ口セパラブルフラスコにイオン交換水200g、リン酸三カルシウム10%水溶液（スーパータイト10日本化学（株）製）10gを加え、次いでここに、スチレン 50g、メタクリル酸ブチル 20g、ベンゾイルパーオキシド 3gを加え、85℃で4時間重合した。次いで40℃に冷却して、スチレン 20g、メタクリル酸ブチル 10g、1,1-ビス（4-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール（パーヘキサ3M 日本油脂（株）製）0.5gを追加し、50℃で1時間攪拌した後、80℃で4時間、90℃で4時間重合した。得られた分散液を脱水乾燥し樹脂を得た。（この樹脂をR-1とする）

## 【0034】樹脂の合成例2

合成例1と同様にして、一段目にスチレン 64g、メタクリル酸ブチル 8g、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル 28gをベンゾイルパーオキシド2gで重合させた。得られた分散液を脱水乾燥し樹脂を得た。

（この樹脂をR-2とする）

## 【0035】実施例1~4及び比較例1~4

かぶり=未現像白紙のY値-現像定着後白紙のY値

## (d) 荷電制御剤分解臭気

キセノンランプを照射した直後の臭気を嗅ぎ、荷電制御剤分解臭気が感じられるものを×、そうでないものを○

\*表1で示した各成分を配合し、混練機PCM-30で混練した。ついで、ハンマーミルによる粗粉碎、ジェットミルによる微粉碎、更にジグザグ分級機による分級を経て、トナーを作成した。このトナーの粒子径及び平均粒子径をコールタカウンタ（日科機社製）を用いて測定した。

## 【0036】現像剤の製造

作製したトナーにキャリアとして、フェライトキャリア（F-200、パウダーテック（株）製）をトナー/キャリアが4/96（重量比）になるように配合し、V型ブレンダーで混合し、現像剤を作成した。

## 【0037】評価

## (a) 画像の定着方法

現像剤を複写機（リコーFT7570）にセッティングして未定着画像を作成した後、キセノンランプを用いて（明和電気製：照射エネルギー2.0J/cm<sup>2</sup>：1/3パルス幅2msec）フラッシュ定着した。

## (b) 画像濃度の測定

画像濃度についてはマクベス反射濃度計RD514型（A division of kollmorgen Corp. 製）を用いて測定した。

## (c) かぶりの測定

かぶりについては色差計Σ90（日本電色製）を用い下式（2）にて算出した。

(2)

とした。結果を表2に示した。

## 【0038】

## 【表1】

表1 配 合 表

項 目			実 施 例				比 較 例			
			1	2	3	4	1	2	3	4
配 合  ( 重 量 %)	バ イ ン ダ 樹脂	R-1	82			82	81	81	77	85
		R-2		82						
		エピコート* <sup>1</sup> 1004			82					
	カーボンCB#44**		10	10	10	10	10	10	10	10
	ポリプロワックス* <sup>3</sup> 660P		5	5	5	5	5	5	5	5
	荷 電 制 御 剤	式(1)で表わされる** ベンジル酸誘導体の カリウム塩	4	4	4	3			4	
		スピロンブラック* <sup>5</sup> TRH				1	4		4	
		T-95* <sup>6</sup>						4		
粒 子 径 (μm)			5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20	5~20
平 均 粒 子 径 (μm)			10	10	10	10	10	10	10	10

\*1 シェル社製 エポキシ樹脂

\*4 日本カーリット製 LR-147

\*2 三菱化成製

\*5、\*6 保土ヶ谷化学製

\*3 三洋化成製

【0039】

【表2】

表2 評 価 結 果

項 目	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
画 像 濃 度	1.3	1.4	1.3	1.4	1.3	1.4	0.9	1.4
か ぶ り	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.2	2.0
荷電制御剤 分解揮発臭	○	○	○	○	×	×	×	○

【0040】

【発明の効果】本発明の乾式トナー及び現像剤は、線画印字濃度、面画印字濃度に優れるとともにかぶりも少なく、また、フラッシュ定着時における荷電制御剤の揮発不快臭を低減することが出来る。更に、長寿命の現像剤

とすることができる。従って、本発明に係る現像剤を使用する画像形成方法は、フラッシュ定着方式を用いた電子写真複写機、レーザービームプリンターなどにおいて、臭気に優れ、長期間優れた画質の画像を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 高志

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内